




POLYETHYLENE-2,6-NAPHTHALATE FILM FOR HIGH-DENSITY MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Patent number: JP62143938
Publication date: 1987-06-27
Inventor: UCHIUMI SHIGEO
Applicant: DIAFOIL CO LTD
Classification:
- international: C08J5/18; B29C55/12; B32B27/36; G11B5/704
- european:
Application number: JP19850283843 19851217
Priority number(s):

Also published as:

 EP0229346 (A1)
 US4876137 (A1)
 EP0229346 (B1)

Abstract of JP62143938

PURPOSE:To provide the titled film produced by the successive biaxial drawing of polyethylene-2,6-naphthalate and having specific physical properties, low anisotropy, excellent mechanical properties and high dimensional stability and productivity.

CONSTITUTION:The objective film is a biaxially oriented film composed mainly of polyethylene-2,6-naphthalate and having the following properties. (A) F5 value is 13-21kg/mm² (along any direction in the film plane), (B) Young's modulus is 500-800kg/mm², (C) thermal shrinkage is <2.5% (C) central line average roughness Ra of film surface is <=0.012 and (E) the number of large protrusions of >=1.08μ high is <=10 per 25cm². Deviations of the values A-C in the film plane are <=20%. The film is preferably a laminated film composed of a core film essentially free from fine particles and a pair of layers containing fine particles and laminated to both surfaces of the core film preferably by coextrusion.

EFFECT:The number of factors to cause drop-out can be decreased.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

特開昭62-14

- (イ) 面内のあらゆる方向において P_2 値が 1.3 kg/mm^2 以上 2.1 kg/mm^2 未満
- (ロ) 面内のあらゆる方向においてヤング率が 500 kg/mm^2 以上 800 kg/mm^2 未満
- (ハ) 面内のあらゆる方向における熱収縮率が 2.5% 未満
- (ニ) フィルムの表面の中心線平均粗さ R_a が 0.01μ 以下
- (ヘ) 1.0μ 以上の粗大突起数が 10 個/ 2.5 cm^2 以下

の各範囲にあり、かつ(イ)、(ロ)及び(ハ)の各値は、何れも面内偏差が 20% 以下であることを特徴とする高密度磁気記録媒体用ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム。

- (5) 微細粒子を実質的に含まない層中にカーボンブラックが $0.1 \sim 3$ 重量%含有されていることを特徴とする特許請求の範囲図を記載の高密度磁気記録媒体用ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム。

れは始めている。面内等方性に欠ける、すなわち、面内異方性の強い磁気記録材料はツイストしたり、熱歪みが生じたり強靱性が悪かったりして、高密度記録再生に不適となりたとえば、再生時に画像の乱れや音質の悪化の原因となる。一方、高密度化に伴ってフィルム表面の平坦性が要求されているが、単に表面粗度を下げるだけでは、磁気記録材料の高密度化は達成されない。つまり表面粗度を低下せしめると共に同時に粗大突起数を少なくしなければ、ドロップアウトが増え記録材料としては使用不可能となる。

従来磁気記録用フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートのフィルムが使用されてきた。又該フィルムにおいても高密度化の要求に答えるべく現在も改良が加えられている。しかしながらポリエチレンテレフタレートは、材料の持つ特性から耐熱性が充分でなく、異方性を少なくしてかつ機械的強度を高めることが困難である。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、高密度磁気記録媒体用 $\text{P} = 2,6$ -ナフタレートフィルムに関する。詳しくは、本発明は異方性が少ない機械的性質と良好な寸法安定性をドロップアウトの要因が少なく、また良好な高密度磁気ディスク用ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムに関する。<従来の技術と問題点>

磁気記録材料、例えば磁気記録ディスクはベースフィルムの粒子をバインダーと共に塗布するかを真空蒸着、スパッタリング、メソ法によつて固着するなどして、磁性させて得られるが、かかる磁気記録材料は高密度化記録の要請が強まるとい化記録の要請に伴い、耐熱性の向上物性(すなわち伸長時の引張強度、ヤング率など)の向上及び面内での等方

<問題点を解決するための手段>

本発明者は、上記要求項目をすべてフィルムを見い出すべく鋭意検討の結果、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムを延伸して得たの物性を満足させ、上記要求に答えることを見い出完成するに至つた。

即ち本発明の要旨は、ポリエチレン-2,6-ナフタレートを主体とする延伸フィルムであつて該フィルムは

- (イ) 面内のあらゆる方向において P_2 値が 1.3 kg/mm^2 以上 2.1 kg/mm^2 未満
- (ロ) 面内のあらゆる方向において 500 kg/mm^2 以上 800 kg/mm^2 未満
- (ハ) 面内のあらゆる方向における熱収縮率が 2.5% 未満
- (ニ) フィルムの表面の中心線平均粗さ R_a が 0.01μ 以下
- (ヘ) 1.0μ 以上の粗大突起数が 10 個/ 2.5 cm^2 以下

特開昭62-14

の各範囲にあり、かつ、何及び何の各値は、何れも面内偏差が20%以下であることを特徴とする高密度磁気記録媒体用ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムに存する。

本発明のポリエチレンナフタレートとは、ポリエチレンナフタレート、好ましくはポリエチレン-2,6-ナフタレートそのもの、またはポリエチレンナフタレート、好ましくはポリエチレン-2,6-ナフタレートを70重量%以上含む混合物を意味する。また、これを主成分とする共重合体、混合物で本質的にポリエチレンナフタレートの性質を失わないポリエステル組成物等も用いることができる。また該ポリエチレンナフタレートにリン酸、置リン酸およびそれらのエステルなどの安定剤、酸化チタン、微粒子シリカ、炭酸カルシウムなどの滑剤が含まれていてもよい。なお、ポリエチレンナフタレートの好ましい固有粘度は0.5~1.0であり更に好ましくは0.55~0.9である。

また、本発明のポリエチレン-2,6-ナフタ

でありメリットがない。800 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 以上では、逐次2軸延伸では、製膜時の平面性が悪化したり破断が多くなるなど製膜時の生産性が悪化する。

(イ) フィルム面内のあらゆる方向において、150℃における熱収縮率が2.5%未満でなければならぬ。熱収縮率が2.5%以上では高密度磁気記録ベースとしては不適当なものになる。

(ロ) フィルム面内のあらゆる方向において、 α -値、ヤング率、熱収縮率のいずれもが、面内偏差20%以内、好ましくは、10%以内でなければならぬ。ここで言う面内偏差とは、面内における最大値から最小値を差し引き最大値で割って100を乗じてる表示したものである。これらの面内偏差のいずれかでもが20%、好ましく

レートフィルムは、2軸配向フィルム(ハ)項~(ニ)項の物性値を満足するもの

(イ) フィルム面内のあらゆる方向値(5%伸長時の引張強度)が以上 $\frac{2.1}{2.1}$ kg/cm²未満でなければ1.3kg/cm²より低い場合はポリレフタレートでも達成可能である。一方 $\frac{2.1}{2.1}$ kgは、ポリエチレン-2,6-ナフタレート2軸延伸で製膜するのは延伸等を採用する必要がある。延伸を採用すると、製膜スピードに低下してしまうためコスト高である。

(ロ) フィルム面内のあらゆる方向が500 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 以上800 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ ければならぬ。500 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 合は、外力に対する寸法安定性又ポリエチレンレフタレート

本発明で言う「異方性の少ない」とは、物性値(α -値、ヤング率)が、単にタテ方向とヨコ方向というのではなく、フィルム面内で同レベルということである。すなわち、フィルム面内で定(通常は5°毎に測定)し、 α にプロットした時、上記の各物性値が、上記範囲を360°全面にわたって満たしていることである。

通常、各物性は、円形グラフとなるゆえ、代表値として、 α (タテ方向)、 α 5°、 α 90°(ヨコ方向)の物性値を用いることにする。以下に基づいて説明する。

図1図において、1は、従来2は本発明のフィルムの各物

特開昭62-143!

が大きい典型例であり、また、 λ は異方性が極めて少ない典型例であり、しかも F - λ 値の絶対値が λ より格段に高くなっている。

(4) 高密成磁気記録用フィルムとして用いる場合にはフィルム表面の中心値平均粗さ R_a が $0.01\mu m$ 以下、好ましくは $0.005\mu m$ 以下でなければならぬ。このような突起をフィルム表面に付与する方法としては、まずポリエチレン-2,6-ナフタレート製造時に反応系内に溶存している金属化合物例えばエステル交換反応系内に溶存している金属化合物にリン化合物を作用させて微細な粒子を析出させる方法、いわゆる析出粒子法がある。該手法は特に粗大粒子が少なく好ましい方法であるが、特に簡便な別の手法としてはいわゆる添加粒子法も好適である。

ここで添加粒子法とは、ポリエチレンナ
フタレート製造工程から製膜前の押出工程

重盤多好ましくは0.02~0.5重盤多更に好ましくは0.03~0.5重盤多の範囲から選ばれる。

特に好ましくは、微細粒子の中でも大粒子と小粒子のバイモーダル系とすることである。この時の小粒子としては、平均粒径 0.5μ 以下、粒子量として $0.03\sim0.5$ 重量%である。粒子の種類としては酸化チタン、シリカ等が好ましい。一方大粒子としては平均粒径 $0.4\sim1.0\mu$ 、粒子量として $0.001\sim0.05$ 重量%である。大粒子の種類としては、炭酸カルシウムが代表的である。

(c) 高密度磁気記録用フィルムとして用いる場合には単位 B₀ が 0.005 μ m 以下であつても粗大突起があるとドロップアウトの原因となり、記録再生時のエラーを誘発する

のいずれかの工程でポリエチレン
— 重合体原料に不活性な微細粒
させる方法であり、この不活性粒
では、例えば、カオリン、タルク
グネシウム、炭酸カルシウム、炭
酸、硫酸カルシウム、硫酸バリウ
酸リチウム、リン酸カルシウム、
グネシウム、酸化アルミニウム、
炭、酸化チタン、フッ化リチウム
Ba、Zn、Mg 等のテレフタル酸
と過剰した 1 種以上の金属化合物
カーボンブラック等を挙げること
がこれに限定されるものではない
活性化合物の形状は、球状、塊状
は扁平状のいずれであつてもよく
の硬度、比重、色、等についても
はない。膜不活性化合物の平均粒
径は球直径で $0.001 \sim 1.5 \mu$ 、
は $0.01 \sim 1.0 \mu$ の範囲から選り
そのフィルムに対する配合量は 0

大突起を低下させる方法としてポリチレンテラフタレートフィルムに押出断端にフィルターを通して導とがなされている。しかるにポリエーテルナフタレートフィルムの断端時の結膜が高いためフィルム通過時の初期圧がポリエチレンテレフタレートに比べて圧倒的に高いため、この目ずまりと共に断圧が上昇する。して頻りにフィルターを代えるが断端時の生産性を著明に低下させる。これを解消する方法の一つは、この押出断端を著明に大きくするが、この方法ではフィルター通過スペースが生じ、ポリマーがスペースで滞留するため劣化ポリマーフィルム中に混入しフィルム断端時に断端時の生産性を低下させる。

特開昭62-143

法がある。例えば重合体の抜き出し時にフィルターを通して抜き出すとか一度テンプ化した原料を押出機で押出し再度テンプ化する際にフィルターを通す方法である。しかしながらこれらの方法はいずれも少量のポリマーを使用する際には、適用可能であるが、大抵に工業的生産規模で要する際には極めて困難な手法である。

このように生産性を低下させることなく粗大突起を取り除くことは極めて困難であつたが、鋭意検討の結果、その除去方法が新たに見い出された。

すなわちフィルター前の初期圧を低下させる方法として考えられるのは、押出量そのものを少なくすることである。かかる手法としては共押出法により実質的に粒子を含まない中間層の両面に微細粒子を含有する層を複合化する方法である。つまりフィルム的大部分を占める中間層は、実質的に粒子を含まないため、フィルターを必要としない。たとえ必要としても、極めて

クの位置決め用として存在するインデックスホールとフィルムとの光透過率の差が少なくなり、エラーを生じることが良く知られている。このためフィルム自身の透光性を上げることが望まれている。これに対して前述した共押出法では、中間層にカーボンブラックを含有させることによりこれを達成できる。含有させるカーボンブラック量としては0.1〜3重量%が好ましい。

かくして、従来のポリエチレンテレフタレートフィルムに比べて耐熱性に優れかつ機械的物性、寸法安定性及びそれらの面内異方性に優れしかも、表面粗度が低くかつ粗大突起の少ないフィルムを、生産性を低下させることなく製造可能となつた。

次に本発明のポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムの製造方法について説明する。但し、製造方法は、これに限定されるものではない。

て短いフィルターが使用可能であり、ほとんどフィルターが目詰まりの必要カルターを取り替える必要がない。一方含有する層は、後面のみを形成するから、中間層に比べて量的に少なくフィルター前の通過圧を低く抑えることができる。フィルターのライフを長く保つ事が可能。ここでフィルターは通過面積を占めるリーフディスクタイプのフィルター。

又、用いる材質は金網、撚り金網、が好ましく、これ以外の金属粒、砂、一ス、針金等の粒状充填物は得生が好ましくない。フィルターのメッシュは融気テープの種類によつて当然変化して10,000メッシュ相当が好ましい。融気記録用途に適用する場合には、10,000メッシュである。

ところで、融気記録が高度化して、性能の厚みが薄くなるため、例えば

細粒子を、必要により安定剤、着色剤、有機溶剤、ポリア^ルキレングリコー^ル剤と共に混合させたポリエステル原料に於いてカーボンブラックを含有する粒に粒子を含まない原料(母とをそれ乾燥し別個の押出機により押出し、より原料Aが挤出する3層、原料Bとなるよう複合化してマヤステインに冷却固化して3層からなる未延伸形成する。この時原料Aの押出機にフィルターを、原料Bには極めてフィルターを取りつけた。

該未延伸シートをまず縦方向に1170℃で3.5倍以上5倍以下縦延伸して得られた縦一軸延伸フィルムを120℃で180℃で3.5倍以上5倍延伸する。その後180℃で270℃で熱固定のゾーンにおいて横方向

特開昭62-14

かくして得られる二軸配向ポリエチレンー2,6-ナフタレートフィルムの厚みは5~125μであり、面内の各方向にはほぼ等方性の物性をもち、かつ耐熱寸法安定性に優れかつ、粗大突起の少ないものである。

<実施例>

以下実施例によつて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中のベースフィルムのドーパ値、ヤング率、熱収縮率はそれぞれ次の測定法によつて求めた。

- (1) ドーパ値：テック間長100mm、フィルム厚10mmの短冊型の試料を引張速度20mm/min、温度25℃で引張試験機により5%伸長した時の電力で示される値である。
- (2) ヤング率：テック間長100mm、フィルム厚10mmの短冊型の試料を引張速度20mm/min、温度25℃にて測定した引張初期弾性率のことである。
- (3) 熱収縮率：オーブン中で、無緊張状態、

ヤングをし、その部分の高さを二光束法ですべて測定して4次以上つまり1.08μ以上の高さをもつ突起の数を25cmについて測定し粗大突起数とした。

実施例1、2、3及び比較例1

1次粒径30nmのシリカ0.6重量%及び0.5μの炭酸カルシウム130ppmを含有するポリエチレンー2,6-ナフタレート原料重合体を、常法に従い別々に重合した。該重合体は、それぞれ抜き出し時に1500メッシュ相当のフィルターを通し篩過したものである。該原料をそれぞれ1対1でブレンドし、同時に乾燥し、押出機により押出して未延伸フィルムを作成した。この時、やはり、フィルターとして2500メッシュ相当のフィルターを通過させ、静電帯電法によりキャストドラムに密着させた。該未延伸フィルムを縦方向に130℃で3.4倍その

130℃にて1時間放置して測定し、20、測定した長さをεとすると(ε/100)で表わす。

- (4) 中心線平均表面粗さ(Ra:μm)

小坂研究所社製表面粗さ測定器によつて次のように求めた。放射は2μm、荷重は30μである。面内からその中心線の方向に延(2.5mm)の部分を取り、この部分の中心線をX軸、縦断面の方向として、粗さ曲線y=f(x)で表わし、この式で与えられた値をμmで表わす。ストロフ値は80μmである。Raは5点、横方向に5点の計10点の求めた。

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

- (5) 粗大突起数

10μmスニール下10倍の倍率で観察し、フィッシュアイとして光

次に同様の未延伸フィルムを用い向に130℃で3.3倍延伸したのちに140℃で1.2倍延伸し、次いで150℃で4.5倍延伸したのち18℃で、更に横方向に170℃で1.3240℃で7秒間熱固定して厚み8μを得た。(実施例2)

又、同様の未延伸フィルムを用い向に130℃で2.4倍延伸し、更に1.2倍縦延伸し、次いで横方向に13.3倍延伸したのち150℃で熱固定して該二軸延伸フィルムを170℃で1.7倍横方向に1.4倍延伸したのち秒間熱固定して最後に横方向に5%弛緩させながら冷却を取りつた。の厚みは7μであつた。(実施例3)

一方、実施例1において再延伸

特開昭62-

／に示す。又、このようにして得られたポリエチレンー2,6-ナフタレンフィルムを使用し常法に従つて塗布-圧肉-エージング-カレンダー処理した後1/4インチ幅にスリットして所定のビデオテープを得た。

こうして得られた磁気テープの評価結果を表2に示す。ここでエッジダメージとは、磁気テープを多数回走行させた後のテープの端面がワカメ状になる現象を言い良好なもの○、不良を×、その中間を△とした。

又、S/N比、Dφ(ドロップアウト)については同一の原料組成のPBTをベースフィルムとする磁気テープを基準とした。

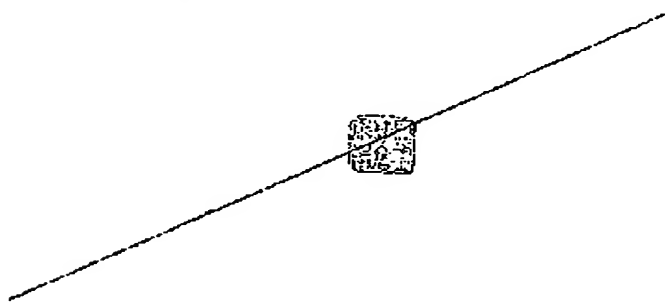


表 2

	Dφ	S/N	エッジダメージ
実施例1	同 等 ^{※1}	同 等 ^{※2}	△
実施例2	同 等	同 等	○～△
実施例3	同 等	少し良好	○
比較例1	同 等	同 等	×

※1 ※2 いずれもPBTのベースフィルムを基準とした。

実施例4、5

平均粒径0.3μmの酸化チタンを0.3重量%含有するポリエチレンー2,6-ナフタレート原料Aと、実質的に粒子を含まない原料(実施例4)

表

P-5値(kg/cm ²)										
P-5値(kg/cm ²)	ヤング率(kg/cm ²)			熱収縮率(%)			大 小 実収縮率(%)	Ra μm	Pd μm	
	0°	45°	90°	0°	45°	90°				
										面内 展長 %
実施例1	1.5/2.1/5.7	3.5/5.3/5.3	5.3/5.3/5.3	1.5	2.0	2.0	5	0	0.005	0.005
実施例2	1.2/3.2/5.7	3.5/5.3/5.3	5.3/5.3/5.3	1.5	2.0	2.0	15	0	0.005	0.005
実施例3	1.5/2.1/5.7	3.5/5.3/5.3	5.3/5.3/5.3	1.5	2.0	2.0	15	0	0.005	0.005

(実施例5) Bを、別々に乾燥し、機で押出し、共押出法により原料A 3層、原料Bが内層となる3層構造共押出法により押出し、未延伸ファイした。この時の厚み比は10μ:5μであつた。この時、原料Aの押出2000メッシュ相違のフィルター、原料Bの押出機には500メッシュ相違のフィルターを使用した。これによりフィルム容え顔面も少なく連続生産可能で延伸フィルムを縦方向に130cmの後横方向に140cm3.5倍延伸しに10秒間熱固定し、厚み75μを得た。膜フィルムの物性を表3に示す。実施例5では900nmでの透光である以外は実施例4と同様である。フィルムの両面にスバツタリング法による凹凸を形成し、凹凸の深さを0.1μmのオーダーに調整した。

特開昭62-146

Aの垂直磁化膜を形成しフロッピーディスクを形成したが、蒸着時熱負けもなく、出来たディスクも、出力、ドロップアウト共に良好であつた。又、面内の異方性が小さくトラック密度をあげることが可能で、高密磁化に貢献した。

比較例2

市販のポリエチレンテレフタレートフィルム75μ品およびポリイミドフィルム(カプトン)75μ品を用いて実施例1と同様の方法により、パーマロイおよび20%Cr-C合金の飛着を試みたが、ポリエチレンテレフタレートフィルムは耐熱性が低いこと及びオリシマが発生するため生産性が極めて悪く、実用的でなかつた。又、カプトンについては吸湿した水分により高真空が得られず磁性層とフィルムとの密着性が悪く、又平面平滑性不良で良好なものは得られなかつた。

比較例3

実施例1において原料Aの押出機を500メツシユ相当とする場合は、同様に製膜したところ、

ができず、記録密度が低下した。

製膜時破断が多発した。又得られたフについても粗大突起が多く、ドロップアップ増し、磁気ディスクとしては使用に耐のであつた。

比較例4

平均粒径0.3μの炭酸カルシウムを含有するポリエチレン-2,6-ナフ原料のみを1500メツシユ相当のフを用い未延伸フィルムとした以外実施例1と同様に製膜したところ、フィルターの目厚く、長時間製膜することができな方製膜したフィルムは、 $B_s = 0.02$ 実施例1と同様に磁気ディスク化し記録密度が低下してしまつた。

比較例5

縦延伸倍率3.4倍、横延伸倍率を、る以外は実施例1と同様に製膜した。μの特性を表3に示す。該フィルムを1と同様に磁気ディスクを作成したところ、異方性が大きいためトラック密度を

図面の簡単な説明

第1図は、フィルムのF-s値の方向の模式図であり、図中で1は、フィルム、2は、本発明のフィルム、1は、方向、MDは、タテ方向を矢印す。

出願人 ダイアホイル株式会社
代理人 弁理士 長谷川 隆二

表 3

		実施例4, 5	比較例3
F _s 値 (kg/mm ²)	0°	15.2	14.0
	45°	15.3	16.5
	90°	15.5	18.5
面 内 偏 差		2	2.4
ヤ ン グ 率 (kg/cm ²)	0°	610	550
	45°	615	550
	90°	620	530
面 内 偏 差		1.6	3.3
収 縮 率 (%)	0°	1.0	1.1
	45°	1.1	2.2
	90°	1.2	2.8
面 内 偏 差		1.7	6.1
R _a		0.006	0.006
相 対 密 度		3	4

特開昭62-

第 1 図

